

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-250911
(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.CI. H01M 4/58
C01B 31/04
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 10-051176 (71)Applicant : NIKKISO CO LTD
(22)Date of filing : 03.03.1998 (72)Inventor : ABE HIROSHI
OSAKI TAKASHI
MURAI KOJI

(54) GRAPHITIZED VAPOR PHASE EPITAXY CARBON FIBER FOR SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE AND SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve charging/discharging efficiency by having the average fiber length of a specific value, the specific surface area by the BET method of a specific value at maximum, and the average aspect ratio of a specific value, and allowing the average fiber length and the specific surface area to satisfy a specific relation.

SOLUTION: The average fiber length L is 5–30 μm , the specific surface area S by the BET method is 3 m^2/g at maximum, the average aspect ratio is 0.5–30, and the average fiber length L and the specific surface area S satisfy the relation $LS \leq 45$. A separating process for separating carbon fibers and fine grains is conducted after a process for cutting carbon fibers is conducted by applying impact force to carbon fibers, preferably after a process for cutting carbon fibers is conducted by applying impact force to a mixture obtained by mixing carbon fibers and fine grains, for example. The fine powder generated at the time of the impact cutting process is adsorbed to the surface of fine grains. When only fine grains are separated, fibers with a low specific surface area are obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-250911

(43) 公開日 平成11年(1999)9月17日

(51) Int. C1.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 0 1 B 31/04

1 0 1

C 0 1 B 31/04

1 0 1 A

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-51176

(71) 出願人 000226242

日機装株式会社

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

(22) 出願日 平成10年(1998)3月3日

(72) 発明者 阿部 浩史

静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装株
式会社静岡製作所内

(72) 発明者 大崎 孝

静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装株
式会社静岡製作所内

(72) 発明者 村井 剛次

静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装株
式会社静岡製作所内

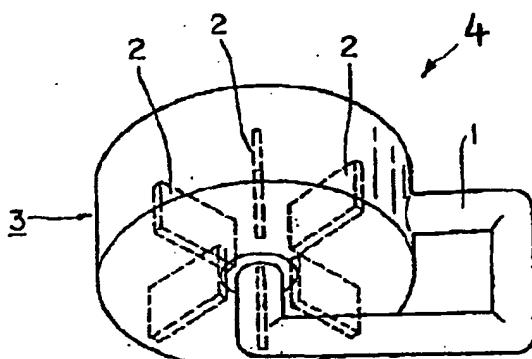
(74) 代理人 弁理士 福村 直樹

(54) 【発明の名称】 二次電池負極用黒鉛化気相成長炭素繊維及び二次電池

(57) 【要約】

【課題】 二次電池における性能、品質等がばらつくことなく、容易に電極に加工することができ、その比表面積が小さくかつそのアスペクト比が小さいことにより、二次電池における充放電効率を向上させることができる二次電池負極用炭素繊維、その製造方法及びそれを使用した二次電池を提供すること。

【解決手段】 平均繊維長さLが5~30 μmであり、BET法による比表面積Sが大きくとも3 m²/gであることを特徴とする二次電池負極用黒鉛化気相成長炭素繊維。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均纖維長さLが5～30μmであり、BET法による比表面積Sが大きくとも3m²/gであることを特徴とする二次電池負極用黒鉛化気相成長炭素纖維。

【請求項2】 その平均アスペクト比が0.5～3.0であり、前記平均纖維長さL及び前記比表面積Sが、LS≤4.5で示される関係を満足する前記請求項1に記載の二次電池負極用黒鉛化気相成長炭素纖維。

【請求項3】 前記請求項1に記載の二次電池負極用炭素纖維を含有する負極と、正極と、電解液とを備えることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池負極用炭素纖維及びそれを使用した二次電池に関し、更に詳しくは、その比表面積が小さくかつそのアスペクト比が小さいことにより、二次電池における充放電効率を向上させることができる二次電池負極用炭素纖維及びそれを使用した二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来から、二次電池として、例えば、リチウムイオン二次電池等がある。

【0003】このリチウムイオン二次電池は、例えば、エネルギー密度が高い等の特徴を有し、例えば、ノート型パソコン、携帯型電話、ビデオカメラ等の電源等として採用することができ、電気自動車用電池、電力貯蔵システム等にも採用することができる。

【0004】前記二次電池として具体的には、例えば、リチウム含有複合酸化物を含有する正極と、炭素材料を含有する負極と、リチウム塩及び有機溶媒を含有する電解液とを備えた二次電池等を挙げることができる。

【0005】前記二次電池における炭素材料としては、気相成長炭素纖維が有望である。等に黒鉛化処理を施した気相成長炭素纖維は、高い容量とサイクル特性を持つ材料である。この黒鉛化処理をした気相成長炭素纖維をそのまま電極材料として使用するには、その纖維長さが長すぎるので、シート型の電極に加工するには不都合である。

【0006】したがって、一般的には、切断処理を施して適當な長さに揃えてから使用する。黒鉛化気相成長炭素纖維の切断にあたっては、例えばハイブリダイザーなどによる高衝撃処理をして纖維を切断する方法が効果的である。

【0007】しかしながら、そのような高衝撃処理により切断した前記黒鉛化気相成長炭素纖維は、その比表面積が幾何学的に算出した値、つまり纖維を円柱と仮定して計算された値と大きく異なることが判明した。

【0008】高衝撃処理後の炭素纖維の電子顕微鏡写真 50

を観察すると、微粉末が多数存在し、中には炭素纖維の側面に付着している微粉末も見られた。この微粉末は、高衝撃処理時に炭素纖維から生じたものと推察され、この微粉末が比表面積を計算値よりも大きくさせてしまう原因であると考えられる。

【0009】本発明は、従来からの諸問題を解消することを目的とする。

【0010】本発明の目的は、二次電池における性能、品質等がばらつくことがなく、容易に電極に加工することができ、その比表面積が小さくかつそのアスペクト比が小さいことにより、二次電池における充放電効率を向上させることができる二次電池負極用炭素纖維、その製造方法及びそれを使用した二次電池を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、導電性に優れた電極を得ることができ、サイクル特性及び安全性に優れた二次電池を得ることができる二次電池負極用炭素纖維、その製造方法及びそれを使用した二次電池を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための第1の手段は、平均纖維長さLが5～30μmであり、BET法による比表面積Sが大きくとも3m²/gであることを特徴とする二次電池負極用黒鉛化気相成長炭素纖維であり、この二次電池負極用黒鉛化気相成長炭素纖維の好ましい態様では、その平均アスペクト比が0.5～3.0であり、前記平均纖維長さL及び前記比表面積Sが、LS≤4.5で示される関係を満足し、前記課題を解決するための第2の手段は、前記第1の手段である二次電池負極用炭素纖維を含有する負極と、正極と、電解液とを備えることを特徴とする二次電池である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の二次電池負極用炭素纖維は、例えば、炭素纖維に衝撃力を与えることによって炭素纖維を切断する処理、好ましくは、炭素纖維と微粒子とを混合して得られる混合物に衝撃力を与えることによって炭素纖維を切断する処理（特にこの処理を略して、微粒子存在下高衝撃処理と言うことがある。）を行なった後、炭素纖維と微粒子とを分離する分離処理を行なう

ことにより得ることができる。炭素纖維に微粒子を混合して高衝撃力による切断処理をすると、衝撃切断処理、特に炭素纖維の切断面などから生じる微粉末が前記微粒子の表面に吸着される。そこで、前記微粉末を吸着させた微粒子のみを分離させると、微粉末の少ない、すなわち、比表面積の低い本発明の二次電池負極用炭素纖維を得ることができる

—炭素纖維—

前記炭素纖維としては、例えば、カーボンウイスカー、グラファイトウイスカー等の炭素質ウイスカー、PAN系炭素纖維、セルロース系炭素纖維、ピッチ系炭素纖

維、気相成長炭素繊維等を挙げることができ、特に黒鉛化気相成長炭素繊維を好適に採用することができる。

【0014】前記炭素繊維の平均繊維直徑は、通常1～10μmであり、好ましくは1.5～5μmである。

【0015】—微粒子—

前記微粒子は、その表面に、前記微粒子存在下高衝撃処理によって前記炭素繊維から生じた微粉末、前記炭素繊維を製造する過程において副生した微小不純物等を吸着させることができる。前記微小不純物としては、例えば、気相成長炭素繊維を製造する際に副生したスス様の炭素質粒状結晶等の炭素質結晶等を挙げることができ

る。

【0016】前記微粒子としては、例えば、プラスチック微粒子、金属微粒子、セラミックス微粒子等を挙げることができる。

【0017】前記プラスチック微粒子としては、例えば、熱可塑性樹脂の微粒子、熱硬化性樹脂の微粒子、金属微粒子の表面を熱可塑性樹脂で被覆した熱可塑性樹脂被覆金属微粒子、金属微粒子の表面を熱硬化性樹脂で被覆した熱硬化性樹脂被覆金属微粒子、セラミックス微粒子の表面を熱可塑性樹脂で被覆した熱可塑性樹脂被覆セラミックス微粒子、セラミックス微粒子の表面を熱硬化性樹脂で被覆した熱硬化性樹脂被覆セラミックス微粒子等を挙げることができる。

【0018】前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂及びその共重合樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリスチレン及びその共重合樹脂等の一般用樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキサイド及びノリル樹脂、ポリスルファン等のエンジニアリングプラスチック等を挙げることができる。

【0019】前記ポリオレフィン樹脂として具体的には、例えば、超高密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等のポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン等のポリプロピレン、ポリブテン、4-メチルペンテン-1樹脂、エチレンプロピレン共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン塩化ビニル共重合体、プロピレン等を挙げることができる。

【0020】前記塩化ビニル樹脂として具体的には、例えば、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル塩化ビニリデン共重合樹脂、塩化ビニルアクリロニトリル共重合樹脂等を挙げることができる。

【0021】前記酢酸ビニル系樹脂として具体的には、例えば、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラール等を挙げることができる。

【0022】前記ポリスチレンの共重合樹脂として具体的には、例えば、ABS樹脂、SAN樹脂、ACS樹脂

等を挙げることができる。

【0023】前記ポリアミド系樹脂として具体的には、例えば、ナイロン6、ナイロン8、ナイロン11、ナイロン66、ナイロン610等を挙げることができる。

【0024】前記ポリアセタールは、デルリンと称することができる単一重合体であってもよいし、ジュラコンと称することができる共重合体であってもよい。

【0025】前記ポリカーボネートとして具体的には、例えば、ビスフェノールAとホスゲンとから得ができるポリカーボネート、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとから得ができるポリカーボネート等を挙げができる。

【0026】前記熱可塑性ポリエステル樹脂として具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート等を挙げができる。

【0027】前記熱可塑性樹脂は、成形可能な分子量を有していれば、前記各種の熱可塑性樹脂を適宜に選択して採用することができる。前記各種の熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよいし、また、2種以上を混合してポリマーBlendとして用いてもよい。

【0028】前記熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等を挙げができる。

【0029】前記微粒子の平均粒径は、通常1～100μmであり、好ましくは10～60μmである。

【0030】前記微粒子の平均粒径が1μmを下回る場合においては、炭素繊維と微粒子とを均一に混合することが困難になって微粒子の分散性が悪くなることがある。前記微粒子の分散性が悪いと、この微粒子と前記微粉末及び前記微小不純物との接触確率が低下して、前記微粉末及び前記微小不純物をその表面に付着させる付着効果が低下するので、前記微粒子による前記微粉末及び前記微小不純物の除去効果が低下することがある。

【0031】前記微粒子の平均粒径が100μmを上回る場合においては、前記微粒子の比表面積が小さくなるので前記微粒子の添加量を増やさなければならず、前記微粒子による前記微粉末及び前記微小不純物の除去効果が低下し、前記微粒子存在下高衝撃処理における処理効率が低下することがある。

【0032】—微粒子存在下高衝撃処理—

この発明においては、微粒子を存在させずに炭素繊維を高衝撃処理することにより二次電池負極用記憶塩化気相成長炭素繊維を製造することができるのであるが、微粒子存在下高衝撃処理を行うのが好ましい。

【0033】前記炭素繊維及び微粒子に衝撃力を与えることによって炭素繊維を切断する微粒子存在下高衝撃処理を行なう方法としては、例えば、前記炭素繊維に衝撃力を与えることによって炭素繊維を切断することができる衝撃処理装置を採用する方法等を挙げることができ

る。

【0034】前記衝撃処理装置においては、例えば、一方向あるいは往復動する衝撃羽根により前記炭素繊維に衝撃力を与えることができ、回転動する衝撃羽根により前記炭素繊維に衝撃力を与えることでもできる。前記衝撃処理装置を採用した場合には、例えば、前記衝撃羽根における一方向あるいは往復動の速度、前記衝撃羽根における回転動の速度等を変化させることにより、切断により得られる炭素繊維の大きさを調節することができる。要するに、高衝撃処理によって繊維長が5～30μmの範囲内になるように、衝撃処理装置のパラメータを調節するのが良い。

【0035】例えば前記衝撃羽根における一方向あるいは往復動の速度、前記衝撃羽根における回転動の速度、あるいは前記衝撃羽根により衝撃力を与えられて移動する炭素繊維の移動速度等は、通常20m/sec以上、好ましくは40m/sec以上であり、これらの速度が高速になると切断効果が大きくなるが、150m/sec以上になると、例えば、安全対策上この衝撃処理装置の周辺に防護装置等を設ける必要を生じ、装置が大型化して装置の操作が煩雑になること、経済的な問題を生じること等の不具合がある。

【0036】微粒子存在下高衝撃処理における炭素繊維と微粒子との混合比率は、通常、重量比で、炭素繊維：微粒子=1:0.3～3である。

【0037】前記微粒子存在下高衝撃処理における炭素繊維の切断処理時間は、5分以内が好ましい。前記切断処理時間が長時間になると経済的観点から好ましくない。

【0038】前記衝撃処理装置としては、例えば、図1に示すように、気流の流通路である自己循環回路1と、衝撃羽根2を有する容器3とを備えた衝撃処理装置4を挙げることができる。

【0039】この衝撃処理装置4を採用すると、前記炭素繊維を、例えば、炭素繊維が衝撃羽根2に衝突すること、炭素繊維が前記容器3の内壁に打ちつけられること等により切断することができる。

【0040】特に注意を引くことは、微粒子を存在させずに炭素繊維を単に高衝撃処理することにより得られた二次電池負極用炭素繊維を使用するよりも、微粒子と炭素繊維との混合物特にプラスチック微粒子と炭素繊維との混合物を高衝撃処理して得られる二次電池負極用炭素繊維を使用するほうが、充放電効率の高い二次電池が得られることである。

【0041】その理由は次のように考えられる。微粒子存在下高衝撃処理をすると、高衝撃処理時に炭素繊維の切断面などから生じる微粉末が微粒子の表面に吸着される。更に、微粉末を吸着した微粒子のみを分離除去すると、微粉末の少ない、すなわち比表面積の低い炭素繊維が得られる。比表面積が低いと、電解液との分解反応が

抑制されるので、その充放電効率が向上するのである。

【0042】又、興味の引かれる観察として、プラスチック微粒子を混合せずに炭素繊維を高衝撃処理してから、処理物を分級し、粗粉側成分を除去して得られる二次電池負極用炭素繊維を使用する二次電池は、分級していない二次電池負極用炭素繊維を使用する二次電池よりも放電容量の高いこと、を挙げることができる。

【0043】この観察結果よりすると、炭素繊維中にもとから含まれている粗粉及び高衝撃処理により生成する粗粉（微粉末同士が固まった粉状体、及び繊維に微粉末が大量に付着して生成した粉状体など）が二次電池の放電容量を低下させていると、考えることができる。

【0044】してみると、放電容量の高い二次電池を得るには、炭素繊維を微粒子存在下高衝撃処理した後に、炭素繊維と微粒子との混合物から、本発明の目的を阻害する微粒子及び粗粉を、できるだけ除去することが望まれる。

【0045】微粒子存在下高衝撃処理をしたあとに、微粒子及び粗粉を炭素繊維から効果的に除去する方法として、たとえば分級処理が挙げられる。

【0046】分級処理操作としては、例えば、遠心分離法、湿式分級法、空気式分級法等のように、前記炭素繊維と前記微粒子との比重差を利用する方法、篩いを使用する方法等を挙げることができる。もっとも、工業的で実際的な方法としては前記の比重差を利用する方法が好ましい。

【0047】分級操作は、前述のように前記微粒子及び粗粉を炭素繊維から除去することを目的に行われる。しかし、微粒子存在下高衝撃処理をすることにより、充放電効率を低下させる原因となる微粉末は微粒子表面に殆ど吸着されるのであるが、存在する全ての微粉末を吸着させることは困難である。そこで、前記微粒子及び粗粉を除去した炭素繊維から、残存した微粉末を取り除くことを目的にもう1回、合計少なくとも2回の分級操作を行なうことが望ましい。

【0048】その分級点は、繊維の長さをL(μm)とすると、細粉を除くために0.1L～0.5L(μm)の範囲から選択され、粗粉を除くために0.6L～1.2L(μm)の範囲から選択されるのが望ましい。分級点が0.1Lを下回ると細粉の除去が不十分になり、0.5Lを上回ると炭素繊維を製品として得るための収率が悪くなつて経済的でないことがある。また、分級点が0.6Lを下回ると炭素繊維の収率が低下し、1.2Lを上回ると粗粉を十分に除去することができないことがある。

【0049】また、分級処理は、分級処理後の二次電池負極用炭素繊維の比表面積が大きくとも3m²/gとなるように行なうのが良い。

【0050】前記分級点でもって分級処理の前記操作を

行うことにより、細粉及び粗粉、並びに微粒子のほぼ全量を除去することができるのであるが、微粒子存在下高衝撃処理を行ったときには、分級処理をもってしても、微粒子を完全に除去することが困難である。

【0051】微粒子存在下高衝撃処理後の炭素繊維の集塊物から微粒子を完全に除去するには分級処理をして得られた炭素繊維の集塊を、加熱処理及び／又は溶剤洗浄処理をするのが好ましい。

【0052】この加熱処理としては、例えば前記微粒子が例えば、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等のプラスチックであるときには、例えば、窒素雰囲気中で、1～10時間、400～1000°Cの温度に加熱すること、を挙げることができる。

【0053】又、溶剤洗浄処理としては、例えば前記微粒子が例えばナイロンのようなポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂等のプラスチックであるときには、例えばこれらを溶解可能な適宜の溶剤で洗浄し、プラスチックのみを溶解洗浄除去することを挙げることができる。

【0054】－二次電池負極用炭素繊維－

本発明の二次電池負極用炭素繊維は、その平均繊維長さが5～30μmであり、BET法による比表面積Sが大きくとも3m²/gである。

【0055】前記二次電池負極用炭素繊維は、通常、その平均繊維直径は通常1～10μm、好ましくは1.5～5μmであり、その平均アスペクト比は通常0.5～3.0、好ましくは1～2.0である。

【0056】前記平均繊維直径が、1～10μmであると、二次電池負極用炭素繊維と所定のバインダーとを所定の有機溶媒に分散して負極を製造する場合に、二次電池負極用炭素繊維を容易にかつ均一に分散することができ、製造される負極においては繊維同士が容易に接触することができるので導電性に優れた負極を形成することができる。

【0057】前記二次電池負極用炭素繊維においては、通常BET法による比表面積Sが大きくとも3m²/g(3m²/g以下)、好ましくは大きくとも2m²/g(2m²/g以下)である。

【0058】前記比表面積Sが、大きくとも3m²/gであると、二次電池における充放電効率を向上させることができ、サイクル寿命を長くすることができ、さらに二次電池における両極が短絡された場合においても、発煙量を著しく抑制することができ、二次電池の破裂を防止することができ、二次電池における安全性をより向上させることができ。

【0059】前記二次電池負極用炭素繊維においては、前記平均繊維長さL及び前記比表面積Sが、L S ≤ 4.5、好ましくは2 ≤ L S ≤ 4.5、更に好ましくは2 ≤ L S ≤ 3.0の関係を満たすのが好ましい。

【0060】前記平均繊維長さL及び前記比表面積S

が、前記の関係を満たすことにより、二次電池負極用炭素繊維において、その比表面積及びそのアスペクト比を充分に小さくすることができ、二次電池における充放電効率を著しく向上させることができる。

【0061】－二次電池－

本発明の二次電池は、前記二次電池負極用炭素繊維を含有する負極と、正極と、電解液とを備える。

【0062】－負極－

10 本発明の二次電池における負極は、前記二次電池負極用炭素繊維を含有し、さらに、例えば、炭素材料、導電補助材料等を含有させることができる。

【0063】前記炭素材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料、コークス等の無定形炭素、難黒鉛性炭素等を挙げることができる。

【0064】前記負極は、前記二次電池負極用炭素繊維をバインダーと共に溶媒に分散して分散液を得、この分散液を導電体の表面に塗布し、導電体表面に負極活性物質層を形成することによって製造することができる。

20 【0065】前記負極活性物質層中の二次電池負極用炭素繊維の含有割合は、負極活性物質層の全体重量を100として、通常85～97重量%、好ましくは87～95重量%である。

【0066】前記バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素化樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、またはこれらの共重合体等を挙げることができる。

30 【0067】前記導電体としては、例えば、銅、アルミニウム、鉄等の金属を挙げることができ、通常、負極の導電体として好ましい金属は銅であり、正極の導電体として好ましい金属はアルミニウムである。この導電体の形態は、二次電池の形態に応じて適宜に決定されるが、通常薄いシートである。

【0068】前記溶媒としては、極性有機溶媒、特に非水性極性溶媒が好適であり、例えば、N-メチル-2-ピロリドンが好適である。この溶媒により、前記分散液の粘度を、通常20～70dPa·s、好ましくは25～60dPa·s、更に好ましくは35～50dPa·sとなるように調整することができる。

【0069】－正極－

本発明の二次電池における正極は、例えば、リチウム含有複合酸化物及び導電性無機物質をバインダーと共に分散して分散液を得、この分散液を導電体の表面に塗布し、導電体表面に正極活性物質層を形成することによって製造することができる。

【0070】前記正極活性物質層中のリチウム含有複合酸化物の含有割合は、正極活性物質層の全体重量を100として、通常80～95重量%、好ましくは85～92重量%であり、前記正極活性物質層中の導電性無機物質の含有割合は、正極活性物質層の全体重量を100として、通

50 有割合は、正極活性物質層の全体重量を100として、通

常15~3重量%、好ましくは8~4重量%である。

【0071】前記リチウム含有複合酸化物としては、第3B族金属、第6A族金属、第7A族金属、及び第8A族金属からなる群より選択される少なくとも一種の金属と、リチウムとを含有するリチウム含有複合酸化物を採用することができる。

【0072】前記リチウム含有複合酸化物としては、例えば、一般式 $L_i N_{i-1-x} M_x O_2$ （ただし、Mはアルミニウム、マンガン、クロム、コバルト及び鉄からなる群より選択される少なくとも一種を示し、Xは0、1及び0~1の間の任意の値からなる群より選択される少なくとも一種を示す。）で表されるリチウム含有複合酸化物、 $L_i Mn_2 O_4$ 等を挙げることができ、好ましくは、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等を挙げることができる。

【0073】前記導電性無機物質としては、例えば、アセチレンブラック、人造黒鉛、ケッテンブラックインターナショナル社製のケッテンブラックと呼ばれるカーボンブラック、気相成長炭素纖維等を採用することができる。

【0074】前記バインダー、前記導電体、及び前記溶媒としては、負極を製造する場合に使用されるものと同様のものを挙げることができる。

【0075】前記溶媒に前記リチウム含有複合酸化物を分散する場合に、前記リチウム含有複合酸化物の溶媒に対する割合は、通常50~70重量%、好ましくは55~65%である。

【0076】-電解液-

本発明の二次電池における電解液には、例えば、リチウム塩と有機溶媒とを含有させることができる。

【0077】前記電解液におけるリチウム塩の濃度は、通常0.8~2.0モル/リットル、好ましくは1~1.8モル/リットル、更に好ましくは1~1.6モル/リットルである。前記電解液におけるリチウム塩の濃度が前記範囲内であると高温度あるいは低温度下での優れたサイクル特性を実現することができる。

【0078】前記リチウム塩としては、例えば、 $L_i C_1 O_4$ 、 $L_i P F_6$ 、 $L_i B F_4$ 、 $L_i A s F_6$ 、 $L_i C F_3 S O_3$ 等を挙げることができる。

【0079】前記有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（以下、「EC」と称することがある。）、プロピレンカーボネート（以下、「PC」と称することがある。）、ジメチルカーボネート（以下、「DMC」と称することがある。）、ジエチルカーボネート（以下、「DEC」と称することがある。）、エチルメチルカーボネート（以下、「EMC」と称することがある。）を採用することができ、これらは1種単独又は2種以上を混合して用いることができる。2種以上を組み合わせる場合には、例えば、ECとDMCとの混合溶媒、ECとDECとの混合溶媒、ECとDMCとDE

Cとの混合溶媒、ECとPCとDMCとの混合溶媒、ECとPCとDECとの混合溶媒等を採用することができる。

【0080】前記有機溶媒として、例えば、ECとPCとDECとの混合溶媒を採用する場合には、これらの混合比率が、容積比でEC:PC:DEC=2~5:0.5~3:2.5~7.5であるのが好ましく、ECとPCとDMCとの混合溶媒を採用する場合には、これらの混合比率が、容積比でEC:PC:DMC=2~5:1~3:2~7であるのが好ましい。

【0081】本発明の二次電池の形態としては、例えば、ボタン型二次電池、円筒型二次電池、角型二次電池、コイン型二次電池等の形態を挙げることができる。

【0082】前記円筒型二次電池は、例えば、以下のようにして作製することができる。

【0083】先ず、前記負極及び前記正極を、多孔質ポリプロピレンシートのセパレータを介してロール状に巻き上げる。このロール状の巻物を円筒型電池缶に納め、負極リード線を缶底に溶接する。次いで、破裂板と閉塞蓋とガスケットとを有してなる正極キャップに正極リード線を溶接する。前記円筒型電池缶内に前記電解液を入れ、前記正極キャップを前記円筒型電池缶の開口部にかしめる。これにより、円筒型二次電池が得られる。

【0084】前記角型二次電池は、例えば、前記円筒型二次電池に採用した前記ロール状の巻物を扁平にし、この扁平物を角型電池缶に収容すること、あるいは、リード線を結合して正極及びリード線を結合した負極をセパレータを介してサンドイッチ状に積層してなる積層物を角型電池缶に収容すること等によって作製することができる。

【0085】(実施例1)

<二次電池負極用炭素纖維の製造>平均纖維直径 $2\mu m$ 、平均纖維長さ $100\mu m$ の気相成長炭素纖維に、アルゴンガス雰囲気中 $3000^{\circ}C$ で30分間の黒鉛化処理を施して黒鉛化気相成長炭素纖維を得た。この黒鉛化気相成長炭素纖維の比表面積は $0.5m^2/g$ であり、X線回折による d_{002} は $0.3360nm$ であり、 L_c は $100nm$ であった。

【0086】この黒鉛化気相成長炭素纖維 $100g$ に、平均粒径が $40\mu m$ であるポリエチレン微粒子（住友精化（株）製の「フロービーズ」） $100g$ を加え、高速気流中衝撃処理装置（（株）奈良機械製作所製の「ハイブリダイザ-NHS-1」）に充填し、表1に示す周速度で衝撃羽根を回転させて、それぞれの周速度で微粒子存在下高衝撃処理を行なった。処理時間はいずれも2分間とした。

【0087】微粒子存在下高衝撃処理後の炭素纖維とポリエチレン微粒子との混合物を、分級機（日本ドナルドソン（株）製の「ドナセレック300型」）を用いて分級して分離処理を行なった。分級による分離処理は、先

ずポリエチレン微粒子や粗粉を取り除くことを目的に、表1に示す1回目の分級点で分級を行った。ポリエチレン微粒子及び粗粉を粗粉側に、炭素繊維を細粉側にそれぞれ取り出した。次いで、細粉側製品として取り出した炭素繊維を今度は表1に示す2回目の分級点で分級を行った。これにより、ポリエチレンに吸着されなかった微粉末を細粉側に取り出した。また、炭素繊維は粗粉側に製品として取り出した。

【0088】分離処理後、2回目の分級で粗粉側に製品として取り出した炭素繊維を窒素雰囲気中600°Cで1時間加熱処理を行なって、残存するポリエチレン微粒子を分解及び蒸発させて除去し、二次電池負極用炭素繊維を得た。得られた二次電池負極用炭素繊維について、走査型電子顕微鏡を用いて、その平均繊維長さを測定し、さらに、BET一点式表面積計（日機装（株）製の「ベータソープ4200型」）にて、その比表面積を測定した。結果を表1に示す。

【0089】<充放電試験>バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）0.1gを、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）1mlに溶解してバインダー液*20

*を調整した。このバインダー液に前記二次電池負極用炭素繊維0.9gを加え、乳鉢中で十分混合した。この混合物を、幅10mm、長さ50mmのニッケルメッシュに塗布面積が1cm²になるように塗布し、110°Cで24時間乾燥した。これを作極とし、金属リチウムを対極及び参照極とした3電極式のガラスビーカーセルを作製した。

【0090】エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とをその体積比がEC:DEC=1:1になるように混合した混合溶媒中に、LiClO₄を、1モル/リットルの濃度になるように添加して電解液を調整し、前記ガラスビーカーセルに充填した。

【0091】電流密度を30mA/g-carbonとし、作用極と参照極との間における電位差が0~2.5Vの範囲内で充放電試験を行なった。1サイクル目の充電容量と放電容量との比である充放電効率（放電容量/充電容量）を測定した。結果を表1に示す。

【0092】

【表1】

実施例1		平均繊維長さ μm	比表面積 m ² /g	充放電効率 %	放電容量 mAh/g	分級点(μm)	
						2回目	1回目
周速度 m/sec	40	30	0.9	96	355	9.0	24
	60	20	1.3	95	360	6.0	16
	80	15	1.7	95	365	4.5	12
	100	10	2.0	94	370	3.0	8
	120	5	2.2	93	370	1.5	4

【0093】（比較例1）実施例1において、ポリエチレン微粒子を用いないこと、及び分級をしていないことの外は、実施例1と同様に炭素繊維を得、その平均繊維長さ、比表面積、放電容量及び充放電効率を測定した。※

※結果を表2に示す。

【0094】

【表2】

比較例1		平均繊維長さ μm	比表面積 m ² /g	充放電効率 %	放電容量 mAh/g
周速度 m/sec	40	30	3.2	92	310
	60	20	4.2	91	315
	80	15	6.1	87	320
	100	10	10.5	82	330
	120	5	14.6	76	330

【0095】（比較例2）前記実施例1において、ポリエチレン微粒子を用いないことの外は、前記実施例1と

同様に炭素繊維を製造し、その平均繊維長さ、比表面積、放電容量及び充放電効率を測定した。結果を表3に

示す。

【0096】前記実施例1及び比較例1, 2で得られた纖維における平均纖維長さと比表面積との関係を図2に示す。

【0097】実施例1及び比較例1, 2で得られた纖維

における平均纖維長さと放電容量との関係を図3に示す。

【0098】

【表3】

比較例2	平均纖維長さ μm	比表面積 m^2/g	充放電効率 %	放電容量 mAh/g	分級点 μm	
					1回目	2回目
周速度 (m/秒)	40	30	2.0	94	345	24
	60	20	3.0	92	350	16
	80	15	5.0	89	350	12
	100	10	8.0	85	355	8
	120	5	12.0	80	360	4

【0099】

【発明の効果】本発明によれば、その比表面積が小さくかつそのアスペクト比が小さいことにより、二次電池における充放電効率及び放電容量を向上させることができる二次電池負極用炭素纖維及びそれを使用した二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の二次電池負極用炭素纖維を製造する場合に使用することができる衝撃処理装置の一例を示す概略図である。

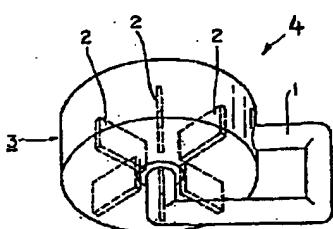
20 【図2】図2は、実施例1で得られた纖維及び比較例1, 2で得られた纖維におけるそれぞれの平均纖維長さと比表面積との関係を示すグラフである。

【図3】図3は、実施例1で得られた纖維及び比較例1, 2で得られた纖維におけるそれぞれの平均纖維長さと放電容量との関係を示すグラフである。

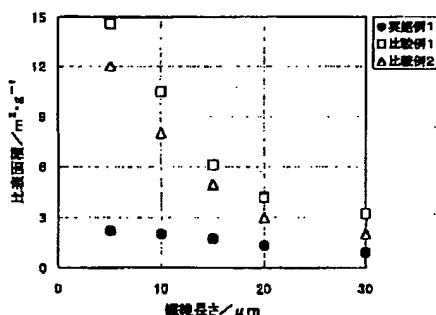
【符号の説明】

1···自己循環回路、2···衝撃羽根、3···容器、4···衝撃処理装置。

【図1】



【図2】



【図3】

